

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-241582  
(43)Date of publication of application : 16.09.1997

---

(51)Int.Cl. C09D201/06  
C09D 1/00  
C09D 7/12  
C09D 7/12  
C09D133/06  
C09D161/32  
C09D167/02  
C09D175/04

---

(21)Application number : 08-078406 (71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD  
(22)Date of filing : 05.03.1996 (72)Inventor : YAMAKAWA KINYA  
SAWADA HARUHIKO  
OSHIBA TOSHIHARU

---

## (54) COATING COMPOSITION FOR PRECOAT METAL

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating compsn. for a precoat metal which possesses stain resistance and is usable as an excellent outdoor architectural material.

SOLUTION: This coating compsn. for a precoat metal comprises: a hydroxyl- contg. film forming resin (A) having a hydroxyl value of 5 to 100; a first curing agent (B), in an amount on a solid basis of 0.5 to 10 pts.wt. based on 100 pts.wt. film forming resin (A), the solubility parameter of the first curing agent being not less than 0.5 lower than that of the film forming resin (A); a second curing agent (C), in an amount on a solid basis of 10 to 50 pts.wt. based on 100 pts.wt. film forming resin (A), the solubility parameter of the second curing agent being larger than or less than 0.5 lower than that of the film forming resin (A); an organosilica sol (D) in an amt. on a solid basis of 30 to 100 pts.wt. based on 100 pts.wt. resin (A); an acid catalyst, (E) for promoting a crosslinking reaction between the resin (A) and the first curing agent (B), in an amt. on a solid basis of 0.1 to 2.0 pts.wt. based on 100 pts.wt. resin (A); and a volatile amine compd. (F) in excess of neutral equivalent of the acid catalyst, the volatile amine compd. having a b.p. of 40°C to the baking temp. of the compsn.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241582

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 201/06	P DL		C 09 D 201/06	P DL
1/00	P CN		1/00	P CN
7/12	P SK		7/12	P SK
	P SL			P SL
133/06	P GE		133/06	P GE
審査請求 未請求 請求項の数12 FD (全9頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-78406

(22) 出願日 平成8年(1996)3月5日

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 山川 欣哉

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ  
イント株式会社内

(72) 発明者 澤田 治彦

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ  
イント株式会社内

(72) 発明者 大芝 敏春

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ  
イント株式会社内

(74) 代理人 弁理士 赤岡 迪夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 プレコートメタル用塗料組成物

(57) 【要約】

【目的】 耐汚染性にすぐれた屋外建材として使用されるプレコートメタル用塗料組成物を提供する。

【構成】 (A) ヒドロキシル価5~100のヒドロキシル基含有フィルム形成性樹脂、(B) 溶解性パラメータ値がフィルム形成性樹脂(A)より0.5以上低い第1の硬化剤を固形分として樹脂(A)100重量部あたり0.5~10重量部、(C) 溶解性パラメータ値がフィルム形成性樹脂(A)より大きいかまたは0.5未満小さい第2の硬化剤を固形分として樹脂(A)100重量部あたり10~50重量部、(D) オルガノシリカゾルを固形分として樹脂100重量部あたり30~100重量部、(E) 樹脂(A)と第1の硬化剤(B)との架橋反応を促進する酸触媒を樹脂(A)固形分100重量部あたり0.1~2.0重量部、および(F)沸点が40°C以上組成物の焼付温度以下である揮発性アミン化合物を酸触媒の中和当量より過剰量含んでいるプレコートメタル用塗料組成物。

## 【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 (A) ヒドロキシル価が5～100のヒドロキシル基含有フィルム形成樹脂と、  
 (B) 固形分として前記フィルム形成性樹脂(A) 100重量あたり0.5～10重量部の、前記フィルム形成樹脂(A)より溶解性パラメータ値が0.5以上小さい第1の硬化剤と、  
 (C) 固形分として前記フィルム形成性樹脂(A) 100重量部あたり10～50重量部の、前記フィルム形成性樹脂(A)より溶解性パラメータ値が大きいか等しいかまたは0.5未満小さい第2の硬化剤と、  
 (D) 固形分として前記フィルム形成性樹脂(A) 100重量部あたり30～100重量部のオルガノシリカゾルと、  
 (E) 固形分として前記フィルム形成性樹脂(A) 100重量部あたり0.1～2.0重量部の、前記フィルム形成性樹脂(A)と前記第1の硬化剤(B)との反応を促進する酸触媒と、  
 (F) 前記酸触媒(E)の中和当量より過剰の、沸点が40℃以上で組成物の焼付温度以下の揮発性アミン化合物を必須成分として含んでいるプレコートメタル用塗料組成物。

【請求項2】 前記オルガノシリカゾルは粒子径が10～100nmである請求項1の塗料組成物。

【請求項3】 前記フィルム形成性樹脂(A)のヒドロキシル価は10～60である請求項1の塗料組成物。

【請求項4】 前記フィルム形成性樹脂(A)は、ヒドロキシル基含有アクリル樹脂またはポリエステル樹脂である請求項1の塗料組成物。

【請求項5】 前記アクリル樹脂またはポリエステル樹脂の溶解性パラメータ値は、9.5～12である請求項4の塗料組成物。

【請求項6】 前記第1の硬化剤(B)はアルキルエーテル化アミノ樹脂である請求項1の塗料組成物。

【請求項7】 前記アルキルエーテル化アミノ樹脂はn-ブチル基またはi-ブチル基単独あるいはn-ブチル基またはi-ブチル基とメチル基でエーテル化したメラミン樹脂である請求項6の塗料組成物。

【請求項8】 前記第2の硬化剤(C)は第1の硬化剤より低い反応開始温度を持っている請求項1の塗料組成物。

【請求項9】 前記第2の硬化剤(C)はブロックポリイソシアネート化合物またはエーテル化メラミン樹脂である請求項8の塗料組成物。

【請求項10】 前記酸触媒(E)は芳香族スルホン酸または有機ホスホン酸である請求項1の塗料組成物。

【請求項11】 前記アミン(F)は酸触媒(E)の中和当量の5～20倍の量で存在する請求項1の塗料組成物。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかの塗料組成物

を鋼板に塗布し、焼付硬化させてなるプレコートメタル鋼板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】背景技術

本発明は、家電製品や建材に使用されるプレコートメタル用塗料組成物に関する。

【0002】プレコートメタルは家電製品や建材に広く使用されている。プレコートメタル用塗料は、加工性と硬度という相反する性質に加え、特に屋外で使用される建材用塗料にあっては耐候性と耐汚染性にすぐれていることが望まれる。例えば屋外で使用されるプレコートメタル(PCM)にあっては塵埃を含んだ雨水による痕跡が外観を見苦しくする。また、近年酸性雨や酸性排気ガスによる影響が大きくなっているので、屋根材、道路用資材、トンネル内装材などに使用されるプレコートメタルについてはその対策も必要である。さらに大気中の粉塵(砂、土砂、ちりなどの硬質の粉塵)により塗膜が傷つき、汚染物質が入り込み易いため、またサイディング材、トンネル内装材では汚染を洗浄、除去するに際しブラシ等を使用するので耐傷つき性(高硬度)が要求される。

【0003】しかしながら、これまでのプレコートメタル用塗料では上に述べた要求の全部を満足させるものではなかった。例えば、金井ら、「材料とプロセス」VOL. 6 (1993), 1494-1497は、ヒドロキシル価(OHV)8～40のポリエステル樹脂とメラミン樹脂を固形分重量比7/3で配合し、スルホン酸系の触媒を使用して熱硬化するプレコートメタル用塗料において、メラミン樹脂として完全アルキル化したメラミン樹脂を用い、かつスルホン酸系酸触媒をアミン化合物でブロック化して用いた場合のみ耐汚染性を満足し、かつ加工性が維持されることを報告している。そのメカニズムは塗膜厚み方向にメラミン樹脂の濃度勾配が発生し、塗膜表面付近でのみメラミン濃度が高くなって耐汚染性が向上する一方、塗膜内部ではメラミン濃度が逆に低いので塗膜全体としては加工性に必要な柔軟性が維持されるものと説明されている。しかしながらここで検討された耐汚染性とは油性のマジックインキに対するものであり、汚染物を含む雨垂れや排気ガスに対する耐汚染性ではない。実際にテストしたところ、この系は油性の汚れとは異質の雨垂れ汚染には効果が十分でないことがわかった。さらにメラミン濃度が高い表面付近が塗膜内部より早期に硬化を開始するので塗膜の縮みが発生する欠点がある。

【0004】自動車用上塗り塗料として耐酸性雨性、耐擦傷性、耐候性などの性能の向上を目指したものは、例えば特開平3-172368、同平5-320562、同平6-41496、同平4-36365、同平7-207223等に開示されているが、先に述べた屋外で使用されるPCM用塗料に要求される性能のすべて、特に

耐雨垂れ汚染性を同時に満足させるものはない。また特開平6-166846は自動車上塗用またはPCM用で、ラクトン変性アクリル樹脂を使用した塗料組成物を開示するが、加工性は満足し得ても耐雨垂れ汚染性を満足し得ない。塗膜硬度の向上を目指したもののは、例えば特開平4-173882、同平4-173883、同平4-211482等に開示されているが、加工性、耐雨垂れ汚染性を満足させるものではない。

【0005】そこで本発明の目的は、加工性、耐雨垂れ汚染性および耐酸性を持った上で硬度を向上させたPCM用塗料組成物を提供することである。

#### 【0006】本発明の概要

本発明は、(A)ヒドロキシル基含有フィルム形成樹脂と、(B)固形分として前記フィルム形成性樹脂(A)100重量あたり0.5~10重量部の、前記フィルム形成樹脂(A)より溶解性パラメータ値が0.5以上小さい第1の硬化剤と、(C)固形分として前記フィルム形成性樹脂(A)100重量部あたり10~50重量部の、前記フィルム形成性樹脂(A)より溶解性パラメータ値が大きいかまたは0.5未満小さい第2の硬化剤と、(D)固形分として前記フィルム形成性樹脂(A)100重量部あたり30~100重量部のオルガノシリカゾルと、(E)固形分として前記フィルム形成性樹脂(A)100重量部あたり0.1~2.0重量部の、前記フィルム形成性樹脂(A)と前記第1の硬化剤(B)との反応を促進する酸触媒と、(F)前記酸触媒(E)の中和当量より過剰の、沸点が40°C以上で組成物の焼付温度以下の揮発性アミン化合物を必須成分として含んでいるプレコートメタル用塗料組成物を提供する。

【0007】本発明の塗料組成物がプレコートメタル用の、特に屋外建材用の塗料に要請される先に述べた性能、特に耐雨垂れ汚染性を満足させる原理は以下のように考えられる。すなわち第2の硬化剤(C)に比べて第1の硬化剤(B)は、フィルム形成性樹脂(A)との相溶性が低いので、塗膜の焼付時にその表面に浮上し、さらに酸触媒(E)を比較的低沸点の過剰のアミン(F)でブロックすることにより、焼付時その揮発により酸触媒(E)の表面濃化を助け、これによって塗膜表面部分の架橋密度を高め、汚染物質の内部への浸透を抑制する。他方フィルム形成性樹脂(A)との相溶性が大きい第2の硬化剤(C)は塗膜内部にとどまり、第1の硬化剤(B)単独を使用する系に比べ、(1)塗膜内部の過度の硬化を抑えて架橋密度をやや低く設計し、(2)第2の硬化剤(C)が自己縮合しにくることにより塗膜内部の架橋化の均一化ができるため加工性が確保され、かつ塗膜の縮みの発生が抑制されるものと考えられる。さらに添加したオルガノシリカゾル(D)は塗膜中に均一に分散し、加工性を損なうことなしにシリカゾルが塗膜に高硬度を付与する。また微粒子のシリカゾルを使用するこ

とにより塗膜外観が正常に保たれる。

#### 【0008】好ましい具体例の詳細な説明

(A) フィルム形成性樹脂：塗料分野においてメラミン樹脂やブロックポリイソシアネートなどの外部架橋剤によって架橋し、硬化塗膜を形成する樹脂は周知である。これら樹脂の典型例はヒドロキシル基含有アクリル樹脂およびポリエステル樹脂である。

【0009】ヒドロキシル基含有アクリル樹脂は、ヒドロキシル基含有アクリルモノマーと他のエチレン性不飽和モノマーとを常法により共重合することによって得られる。ヒドロキシル基含有アクリルモノマーの例は、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートであるが、塗膜へ柔軟性を付与し、PCMの加工性を高めるためソフトセグメントを含んでいるモノマー、例えばダイセル化学工業(株)からPCL-F AおよびFMシリーズとして市販される2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/ε-カプロン付加体や、ポリアルキレンジリコールモノ(メタ)アクリレートを併用して用いることができる。

【0010】ヒドロキシル基含有アクリレートと共に重合可能なモノマーは、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート、ステレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、グリシジル(メタ)アクリレート、アクリル酸、メタクリル酸などである。

【0011】周知のように、ポリエステル樹脂は多価カルボン酸を主体とした酸成分と、多価アルコールを主体としたアルコール成分との重締合物である。

【0012】酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸またはその無水物、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸およびその無水物、およびコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。さらにγ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトンなどのラクトン類および対応するヒドロキシカルボン酸や、p-オキシエトキシ安息香酸、p-オキシ安息香酸などの芳香族オキシモノカルボン酸、トリメリット酸、トリメジン酸、ピロメリット酸などの三価以上の多価カルボン酸を小割合で含むことができる。

【0013】アルコール成分としては、エチレンジリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジ

オール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAアルキレンオキシド付加物、ビスフェノールSアルキレンオキサイド付加物のほか、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 2-ペントンジオール、2, 3-ペントンジオール、1, 4-ペントンジオール、1, 4-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペントンジオール、1, 2-ドデカンジオール、1, 2-オクタデカンジオールなどの側鎖を有する脂肪族グリコールがある。アルコール成分はまた、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペントエリスリトールなどの3価以上の多価アルコールの小割合を含んでもよい。その他の成分としてカージュラEのようなモノエポキシ化合物を含んでいてもよい。

【0014】フィルム形成性樹脂(A)に要求される物性はヒドロキシル価5~100、好ましくは10~60の範囲内であることである。この範囲内で硬化性と加工性が両立する。一般にヒドロキシル価5未満では硬化不良になり、100をこえると加工性が低下し、好ましくない。他の物性についてもPCM塗料用フィルム形成樹脂として備えるべき範囲でなければならないのは当然であり、例えば酸価0~50, Tg-20°C~60°C, 数平均分子量1800~20,000の範囲内であることが望ましい。SP値は、2種の硬化剤を樹脂(A)のSP値との差を基準にして選択しなければならないので、9.5~12、好ましくは10.4~12、最も好ましくは11~12の範囲内であることが望ましい。樹脂(A)として2種以上の樹脂をブレンドして用いる場合はSP値はその加重平均値を意味する。

【0015】ここで、SP値(溶解度パラメーター)は溶解性の尺度となるものであり、次のようにして測定される。参考文献SUH, CLARKE [J. P. S. A-1, 5, 1671-1681 (1967)]

・測定温度 20°C

アルコキシ基、モル%	
メトキシ60/1-ブトキシ40	10.5
メトキシ60/ブトキシ40	10.5
メトキシ65/ブトキシ35	10.4
メトキシ40/ブトキシ60	10.1
メトキシ70/ブトキシ30	10.6
同上	10.6
ブトキシ100	9.5
同上	10.0
同上	10.5

【0020】以上のメラミン樹脂以外にも、先に述べた条件を満たす他のアミノ樹脂、例えばベンゾグアナミン樹脂を使用してもよい。

\*・サンプル 樹脂0.5gを100mlビーカーに秤量し、良溶媒10mlをホールピペットを用いて加え、マグネットイックスターラーにより溶解する。

・溶媒 良溶媒: ジオキサン、アセトン

貧溶媒: n-ヘキサン、イオン交換水

・濁点測定 50mlビュレットを用いて貧溶媒を滴下し、濁りが生じた点を滴下量とする。

・計算 樹脂のSP値 $\delta$ は次式によって与えられる。

$$10 \quad [\text{0016}] \quad \delta = (V_{\text{al}}^{1/2} \delta_{\text{al}} + V_{\text{sh}}^{1/2} \delta_{\text{sh}}) / (V_{\text{al}}^{1/2} + V_{\text{sh}}^{1/2})$$

$$V_{\text{al}} = V_1 V_2 / (\phi_1 V_2 + \phi_2 V_1)$$

$$\delta_{\text{al}} = \phi_1 \delta_1 + \phi_2 \delta_2$$

$$V_1 : \text{溶媒の分子容 (m l/m o l)}$$

$$\phi_1 : \text{濁点における各溶媒の体積分率}$$

$$\delta_1 : \text{溶媒の SP 値}$$

$$\text{m l} : \text{低 SP 貧溶媒混合系}$$

$$\text{m h} : \text{高 SP 貧溶媒混合系}$$

【0017】(B) 第1の硬化剤: 第1の硬化剤が備えるべき物性は、そのSP値がフィルム形成性樹脂(A)のSP値よりも0.5以上小さいことである。SP値がこの範囲外であると、フィルム形成性樹脂(A)との相溶性が大きいため焼付時塗膜内部にとどまり、表面へ浮上しなくなる。従って耐汚染性および加工性が低下する。第1の硬化剤はアミノ樹脂、特にメラミン樹脂から選ぶことができる。しかしながらこのタイプの硬化剤は塗膜中で表面へ向かって浮上する前に自己縮合することがあってはならないので、フィルム形成性樹脂(A)とのSP値の差0.5以上および自己縮合性を考慮に入れると、i-ブチル基またはn-ブチル基単独で、あるいはブチル基とメチル基でエーテル化したメラミン樹脂が好ましい。

【0018】このような条件を満足する市販のメラミン樹脂には以下のものがある。

【0019】

\*

SP値	品名
10.5	サイメル238(三井サイテック)
10.5	サイメル235(同上)
10.4	サイメル232(同上)
10.1	サイメル236(同上)
10.6	サイメル266(同上)
10.6	サイメル267(同上)
9.5	マイコート506(同上)
10.0	ユーバン20SE(三井東庄)
10.5	ユーバン20N-60(同上)

【0021】(C) 第2の硬化剤: 第2の硬化剤が備えるべき物性は、フィルム形成性樹脂(A)よりSP値が大きいか等しいかまたは0.5未満小さいことである。

従ってフィルム形成性樹脂(A)のSP値より0.5未満小さくても等しくてもまたは大きくてもよい。SP値がこの範囲外であるとフィルム形成性樹脂(A)と相溶性が低いため初期の効果を発揮しない。フィルム形成性樹脂(A)との相溶性が第1硬化剤(B)より大きいことにより、焼付時に膜内部にとどまり、塗膜全体にわたって架橋密度を均一化する方向に働く。

【0022】第2の硬化剤(C)の非限定的な例は、エーテル化メラミン樹脂およびブロックイソシアネート化合物である。

【0023】エーテル化メラミン樹脂として、例えばスマーレM40S(住友化学)のSP値は12.9であり、SP値9.5~12を有するフィルム形成性樹脂(A)と組合せて第2の硬化剤(C)として使用することができる。

【0024】ポリイソシアネート化合物の例は、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類、イソホロンジイソシアネート(IPDI)などの脂環族ジイソシアネート類、キシリレンジイソシアネート(XDI)などの芳香脂肪族ジイソシアネート類、トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)などの芳香族ジイソシアネート、これらジイソシアネート化合物の二量体、三量体、トリメチロールプロパン等の多価アルコールもしくは水との付加物などである。

【0025】ブロック剤としては、メチルエチルケトオキシム、アセトキシム、シクロヘキサンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシムなどのオキシム類、m-クレゾール、キシレノールなどのフェノール類、メタノール、エタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコール類、 $\varepsilon$ -カプロラクタムなどのラクタム類、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エステルなどのジケトン類、チオフェノールなどのメルカプタンがある。

【0026】ブロックイソシアネートの反応開始温度はブロック剤の脱ブロック温度によって決まり、一般に150℃以下であることが好ましい。このようなブロック剤としてはメチルエチルケトオキシム(MEKオキシム)および $\beta$ -ジケトン類がある。これらのブロック剤でブロックしたポリイソシアネート化合物の使用によって塗膜内部の硬化が速くなり、耐汚染性の向上にも寄与する。

【0027】本発明の特に好ましい実施態様によれば、第2の硬化剤(C)が第1の硬化剤より低い反応開始温度を有するように第1および第2の硬化剤を組合わせることである。これによってフィルム形成樹脂(A)との相溶性が大きいことと相まって第2の硬化剤(C)によって塗膜内部の内部が表面より先に硬化を開始し、その

ため塗膜のちぢみが起こりにくい。ここでいう反応開始温度とは、DSA(ダイナミック、スプリング、アナリシス法)により、昇温速度3℃/分として、温度に対してEr(相対的動的弾性率)をプロットした曲線の変曲点に読取ることによって測定したものを意味する。

【0028】(D)オルガノシリカゾル：オルガノシリカゾルは非晶質シリカの孤立したコロイド粒子が有機溶媒中に分散しているコロイド溶液である。ゾルは一般に50重量%以下のシリカを含み、粒子径も300nmまでのものもあるが、本発明において使用し得るものは粒子径が100nm以下、特に10~100nmの範囲のものである。これらは市場において入手することができる。

【0029】(E)酸触媒：ポリエステル樹脂やヒドロキシル基含有アクリル樹脂をメラミン樹脂によって架橋して硬化する際に使用する公知の酸触媒を使用し得る。その例はドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などの芳香族スルホン酸類、およびアミノトリ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)などの有機ホスホン酸である。

【0030】(F)アミン化合物：酸触媒(E)は常温においても架橋反応を促進するので、一般に一液性塗料組成物にあっては焼付温度において解離するアンモニウム塩またはアミン塩の形で用いるのが普通である。本発明においては、第1の硬化剤(B)の塗膜表面への浮上に第1の硬化剤としてフィルム形成性樹脂と相溶し難い硬化剤を選択することに加え、酸触媒を中和しないブロックするアミンの揮発による助けが必要である。そのため使用できるアミン化合物は沸点が40℃以上で塗膜の焼付温度以下の範囲のものでなければならない。具体例にはb.p.40~230℃、好ましくはb.p.50~150℃の範囲のものである。アミン化合物の沸点が40℃以下だと、焼付時に酸触媒(E)が表面濃化する以前に揮発してしまうため、塗膜表面部分の架橋密度を高める事ができず、汚染性が低下する。また塗膜の焼付温度以上だと、揮発せず塗膜中に残留するため、同様に汚染性が低下する。

【0031】具体例としては、プロピルアミン(b.p.48℃)、ジエチルアミン(b.p.56℃)、ジイソプロピルアミン(b.p.84℃)、トリエチルアミン(b.p.90℃)、2-(ジメチルアミノ)エタノール(b.p.135℃)、シクロヘキシリアルアミン(b.p.135℃)、2-(ジエチルアミノ)エタノール(b.p.162℃)、ブチルアミン(b.p.77℃)、アニリン(b.p.185℃)、N,N-ジメチルアニリン(b.p.193℃)などである。

配合面において本発明の特色の一つは、固形分としてフィルム形成性樹脂(A)100重量部あたり、第1の硬化剤(B)を0.5~10重量部、好ましくは2~7重量部配合し、第2の硬化剤(C)を10~50重量部、好ましくは20~40重量部配合する点にある。換言すれば硬化剤(C)がメインであり、硬化剤(B)は補助硬化剤である。もしこの比率が逆転すると、耐汚染性および硬度と、加工性とが両立し難くなる。

【0033】オルガノシリカゾル(D)の配合量は、固形分としてフィルム形成樹脂(A)100重量部あたり30~100重量部である。これによって硬度および耐薬品性(酸およびアルカリ)が著しく向上する。しかしながらこの配合量が多すぎると加工性が低下するので避けるべきである。配合量が少なすぎると硬度向上の効果がない。

【0034】酸触媒(E)の量は通常の量でよく、フィルム形成性樹脂(A)の固形分100重量部あたり0.1~2.0重量部、好ましくは0.5~1.5重量部である。0.1重量部未満だと、第1の硬化剤(B)の反応が十分に進行せず、耐汚染性が低下する。また2.0重量部を越えると、塗膜外観の異常(縮み)や耐薬品性が低下する。

【0035】配合面における本発明の他の特色は、第1の硬化剤(B)の表面への浮上の助けとしてアミン化合物(F)を酸触媒の中和当量より過剰に使用する点にある。一般に中和当量の5~20倍、好ましくは10~15倍が配合される。5倍未満だと酸触媒(E)の表面濃化が十分にされず、耐汚染性が低下する。また20倍を越えると、耐薬品性が低下する。

#### 【0036】塗料化および塗装方法

第2の硬化剤(B)としてブロックポリイソシアネート化合物を使用する場合、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジラウレートなどのスズ系触媒を添加し得ることは勿論である。

【0037】本発明の塗料組成物は、一般に有機溶剤に溶解した形で使用される。有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレン、ソルベッソ100、ソルベッソ150、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、イソホロン、ブタノール、オクタノール、ジアセトンアルコール、酢酸カルビトール、酢酸メトキシブチルなどから溶解性、蒸発速度を考慮して選択し得る。

【0038】また、目的および用途に応じ、二酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、各種焼成顔料、シアニングリーン、シアニンブルーなどの着色顔料、炭酸カル\*

\* シウム、クレー、硫酸バリウムなどの体质顔料、アルミニウム粉などの金属粉、シリカ、アルミナ等のつや消剤、消泡剤、レベリング剤、たれ止め剤、紫外線吸収剤、表面調整剤、分散剤、粘性調整剤、ワックスなどの慣用の添加剤を含むことができる。

【0039】顔料は分散樹脂で分散して分散ペーストをつくり、これに主樹脂、硬化剤、アミン、触媒、各種添加剤、溶剤を加え、ローラーミル、ペイントシェーカー、ポットミル、ディスパー、ビーズミル等の機械を用いて塗料化される。

【0040】素材は亜鉛メッキ鋼板、合金化亜鉛メッキ鋼板、亜鉛/アルミニウムメッキ鋼板、アルミニウムメッキ鋼板、アルミニウム板、ステンレス鋼板、冷延鋼板などである。素材に直接塗装することもできるが、リン酸亜鉛処理、塗布型クロメート等の表面処理後、特に耐食性を必要とする用途に対してはエポキシ樹脂プライマー、ポリウレタン変性エポキシ樹脂プライマー、ポリエステル樹脂プライマーなどのプライマーをあらかじめ塗布し、2コート2ペーク方式で本発明の塗料組成物を塗装するのが好ましい。

【0041】塗装はロールコーティング、エアレスプレー、静電スプレー、カーテンフローコーターその他一般的の塗装方法が可能であるが、ロールコーティングを使用するのが一般的である。焼付温度は到達板温で190℃~230℃が一般的であり、時間は30~70秒が一般的である。

【0042】本発明の塗料組成物を使用したPCM板は他の用途にも使用できることは勿論であるが、建築物の屋根材、壁材、高速道路の桁カバー、トンネル内装材など汚染(雨垂れ、酸性雨、排気ガスなどによる汚染)が厳しい屋外環境で使用される建材に特に適している。

【0043】以下の製造例、実施例において、「部」および「%」は特記しない限り重量基準による。

#### 【0044】製造例1

##### アクリル樹脂の製造

加熱装置、攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、キレン49部およびシクロヘキサン10部を仕込み、攪拌しながら115℃まで昇温して保持し、下記に示す单量体100部とt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート4.5部との混合物を滴下ロートから3時間かけて滴下した。滴下終了後30分間115℃に保ち、次いでt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.5部を添加した。添加後さらに2時間115℃にて攪拌し、反応を終了した。

#### 【0045】

##### 重量部

36.7

31.4

31.9

##### 単量体

メチルメタクリレート

エチルメタクリレート

PCL FM-2 (注)

##### 重合体の性質

11	
不揮発分 (%)	6.4
OH価 (mg KOH/g)	5.0
SP値	11.5
Mn	5000
(注) 2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ $\varepsilon$ -カプロラクトン(1:2)付 加物、ダイセル化学工業(株)製	

## 【0046】製造例2

加熱装置、攪拌機、還流装置、水分離器、精留塔および温度計を備えた反応器に、ネオペンチルグリコール20部、1,6-ヘキサンジオール15部、トリメチロールプロパン6.5部および $\varepsilon$ -カプロラクトン26部を仕込み、100°Cまで加熱した。原料が融解して攪拌可能となった後、ジブチルスズオキサイド0.02部およびイソフタル酸5.7部を仕込み、230°Cまで昇温した。ただし180~230°Cまでは3時間かけて一定昇温速度で昇温した。生成する縮合水は系外へ留去した。230°Cに1時間保温後、キシレン5部を徐々に添加し、溶剤存在下の反応に切り替え、樹脂酸価7.0に達したところで反応を終了し、100°Cに冷却し、ソルベッソ150~45部、キシレン23部を加え、ポリエステル樹脂を得た。不揮発分60%，SP値10.7，OH価5.0，数平均分子量4,000

## 【0047】実施例1~4

塗料の調整方法

二酸化チタン130部と樹脂(A)50部(ツリッド換算)をガラスピーブとともにSGミルにて、30°Cで1.5時間分散した。粒ゲージにて分散度を測定すると5ミクロン以下であった。さらに残りの樹脂(A)50部、および残りの成分(B)から(F)を表1に示した量で順次添加し、ディスパーにて攪拌後、消泡剤3部、ワックス3部を添加し再度ディスパーで攪拌した。ブロックポリイソシアネートを含む系にあってはこれヘジブチルスズジラウレート0.2部を添加した。

## 【0048】塗装板作成方法

(1) 素材：リン酸亜鉛処理を行った厚さ0.4mmの亜鉛めっき鋼板

(2) プライマー：ポリエステル樹脂系プライマー(フレキコートP600プライマ：日本ペイント社製)を乾燥膜厚5ミクロンになるように、バーコーターで塗布、焼き付け(到達板温220°C、時間1min)した。

(3) 上塗り：上記にて調整したものを乾燥膜厚20ミクロンになるように、バーコーターで塗布、焼き付け(到達板温度220°C、時間1min)した。

【0049】塗板について下記試験方法に従って外観、硬化性、硬度、加工性、耐薬品性および耐汚染性について試験し、表3に示す結果を得た。

## 【0050】比較例1~3

配合を表2のように変更したほかは実施例1~4と同様に塗料を調製し、塗板を作成し、同じ試験を実施した。結果を表3に示す。

## 【0051】試験方法

外観：目視により塗膜の縮みの有無と平滑性によって判定した。

◎非常に良好：○良好：×不良

硬度：JIS S-6006による鉛筆硬度。

硬化性：キシレンをしみ込ませたガーゼを1kgの荷重のもとに塗板上100往復させてこすり、塗膜の状態を調べる。

○変化なし：△一部溶解：×素地露出

加工性：塗板を180°折り曲げ、屈曲部に割れを生じない最小のT数を記録した。例えば2Tとは折り曲げ時に同じ板厚の鋼板を2枚挟んだことを表わす。

耐薬品性：

耐酸性：濃度5%の塩酸水溶液に試験片を20°Cで24時間浸漬した後の塗面を目視で評価した。

○異常なし：×フクレ発生

耐アルカリ性：濃度5%の水酸化ナトリウム水溶液に試験片を20°Cで24時間浸漬した後の塗面を目視で評価した。

○異常なし：×フクレ発生

30 耐汚染性：

マジックインク：塗板に油性のマジックインク(赤)でフェルトペンを使って線を引き、室温で24時間乾燥後エタノールをしみ込ませたパッドで拭き取り、痕跡を調べた。

○痕跡なし：△わずかに痕跡あり：×痕跡大

カーボン：塗板に10%カーボンブラック水分散液約2mlを滴下し、80°Cで24時間乾燥後、水をしみ込ませたパッドで拭き取り、色差計を使用して非汚染域と拭取り後の汚染域の色差ΔEを測定する。

40 塵埃：芳沢ら、日本建築仕上学会1995年大会学術講演集第203~206頁所載の促進A法によって15分間塗膜を汚染した後水洗し、初期値との色差変化ΔEを測定した。

自然雨だれ：塗膜を3ヶ月間自然降雨に曝露して汚染した後水洗し、初期値との色差変化ΔEを測定した。

## 【0052】

## 【表1】

13

表 1

配合	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
(A) 成分 種類 SP値 OH値 部(固形分)	アクリル樹脂 11.5 50 100	同左	同左	ポリエステル樹脂 10.7 50 100
(B) 成分 1) 種類(注1) SP値 反応開始温度 部(固形分)	サイメル238 10.5 131°C 7	同左	サイメル232 10.4 145°C 7	ユーパン20SE 10.0 140°C 7
(C) 成分 2) 種類(注2) SP値 反応開始温度 部(固形分)	デスモジーノPLS2062 11.8 120°C 30	同左	スマートM40S 12.9 135°C 20	デスモジーノPLS2062 11.8 120°C 30
(D) 成分 種類 不揮発分 分散媒 部(固形分)	トリエチルカーバ 30%	同左	同左	同左
	トリエチルカーバ 60	80	60	60
(E) 成分 3) 種類(注3) 部	キャリヤ6000 0.9	同左 0.9	同左 0.9	同左 0.9
(F) 成分 種類 b. p. 中和当量の倍数	トリエチルカーバ 90°C 10倍	同左	同左	同左

【0053】

\* \* 【表2】

表 2

配合	比較例1	比較例2	比較例3
(A) 成分 種類 SP値 OH値 部(固形分)	アクリル樹脂 11.5 50 100	同左	同左
(B) 成分 1) 種類(注1) SP値 反応開始温度 部(固形分)	サイメル238 10.5 131°C 7	同左	サイメル232 10.4 145°C 7
(C) 成分 2) 種類(注2) SP値 反応開始温度 部(固形分)	デスモジーノPLS2062 11.8 120°C 30	同左	スマートM40S 12.9 135°C 20
(D) 成分 種類 不揮発分 分散媒 部(固形分)	トリエチルカーバ 30%	同左	同左
	トリエチルカーバ 60	110	10
(E) 成分 3) 種類(注3) 部	キャリヤ6000 0.9	同左 0.9	同左 0.9
(F) 成分 種類 b. p. 中和当量の倍数	トリエチルカーバ 90°C 10倍	同左	同左

【0054】

【表3】

表 3

項目	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
塗膜外観	○	○	○	○	○	○	○
硬化性	○	○	○	○	○	○	○
鉛筆硬度	4H	5H	4H	4H	H	5H	H
加工性	8T	9T	9T	6T	6T	12T	6T
耐薬品性							
耐酸性	○	○	○	○	○	○	○
耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○	○
耐汚染性							
マジックインク(赤)	○	○	○	○	○	○	○
カーボンブラック, ΔE	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
塵埃 ΔE	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
自然雨だれ, ΔE	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

## 【0055】(注1) (B) 成分の種類

サイメル238:三井サイテック社製メトキシ/イソブ  
トキシ=60/40のアルキルエーテル化メラミン樹脂  
サイメル232:三井サイテック社製メトキシ/ブトキ  
シ=65/35のアルキルエーテル化メラミン樹脂  
ユーパン20SE:三井東圧社製ブチルエーテル化メラ  
ミン樹脂

## (注2) (C) 成分の種類

\* デスマジュールTPL2062:住友バイエルウレタン  
社製マロン酸ジエチルプロックHMDIシアヌレート  
スマーマルM40S:住友化学社製アルキルエーテル化  
メラミン樹脂

## 20 (注3) (E) 成分の種類

キャタリスト6000:三井東圧社製ドデシルベンゼン  
スルホン酸系触媒

\*

フロントページの続き

(51) Int.C1. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 161/32	P H K	C 0 9 D 161/32		P H K
167/02	P L B	167/02		P L B
175/04	P H M	175/04		P H M